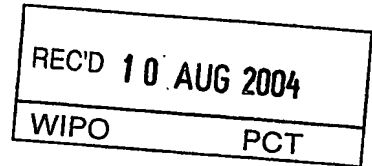


PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 18.6.2004

20031043  
PCT / F I 2004 / 000456

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Outokumpu Oyj  
Espoo

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20031146

Tekemispäivä  
Filing date

12.08.2003

Kansainvälinen luokka  
International class

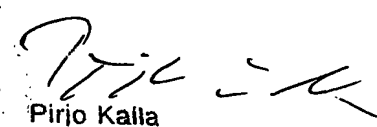
B01D

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä elohopean poistamiseksi rikkipaposta tiosulfaattisaostuksella"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Pirjo Kalla  
Tutkimussihteeri

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328  
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328  
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## MENETELMÄ ELOHOPEAN POISTAMISEKSI RIKKIHAPOSTA TIOSULFAATTISAOSTUKSELLA

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään elohopean poistamiseksi laimeasta rikkihaposta. Menetelmän mukaisesti rikkihappoliuosta pestään vesiliuoksella, joka sisältää tiosulfaattia, joka saostaa rikkihappoliuoksessa olevan elohopean joko elohopeasulfidina tai klooripitoisessa ympäristössä elohopeasulfidi-elohopeakloridi-kaksoissuolana. Syötettävän tiosulfaatin määrä säädetään sellaiseksi, että se saostaa rikkihappoliuoksessa olevan elohopean, mutta ei vielä muodosta elementtirikkiä.

Rikkidioksidipitoisista kaasuista kuten sinkki- ja kuparirikasteen pasutus- ja sulattokaasuista valmistetaan yleensä rikkihappoa. Kaasut johdetaan pesutorneihin, joissa niitä pestään laimealla rikkihapolla, jonka väkevyys on luokkaa 35 – 45 p-%. Elohopea poistetaan kaasuista mahdollisimman tarkkaan, mutta pesutornista lähtevän kaasuvirran mukana kulkeutuu myös kaasun pesussa käytetyn laimean rikkihappoliuoksen pisaroita, joiden Hg-pitoisuus voi olla luokkaa jopa 10 – 20 g/l. Tämä vastaa rikkihapossa, jonka pitoisuus on 40 p-%, määrää 7,7 – 15,3 kg/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pisaroiden kuljettaman elohopean osuus voi olla monikymmenkertainen kaasumaiseen elohopeaan verrattuna. Elohopean mahdollisimman tarkka poisto kaasujen mukana kulkeutuvista kiertohappopisaroista on siten tärkeää korkealaatuisen rikkihapon valmistamiseksi.

US-patentissa 6,228,270 kuvataan menetelmä, jonka mukaisesti kaasujen pesuun käytetystä hyvin laimeasta rikkihaposta poistetaan kalkki, elohopea ja seleeni. Rikkihapon pitoisuus on vain 0 - 50 g/l. Epäpuhtaudet poistetaan liuoksesta ennen kuin se neutraloidaan ja poistetaan vesistöön. Kalkki poistetaan liuoksesta suodattamalla ennen muiden aineiden poistoa. Suodatetusta liuoksesta poistetaan elohopea saostamalla se natriumsulfidin

avulla ja seleeni natriumditioniitin avulla. Saostetut epäpuhtaudet poistetaan samassa vaiheessa suodattamalla.

GB-patentissa 1409456 tunnetaan menetelmä, jossa väkevästä rikkihaposta  
 5 poistetaan elohopeaa lisäämällä happoon tiosulfaattia ja erottamalla syntynyt  
 rikki- ja muu sakka esimerkiksi vaahdottamalla tai suodattamalla.  
 Menetelmän mukaisesti tiosulfaatti hajoaa aina ensin rikki- ja tiosulfaatin  
 elementtirikiksi. Menetelmä perustuu periaatteeseen, että tiosulfaatin  
 hajotessa syntyvä elementtirikki on kolloidaalista ja hyvin reaktiivista, ja sillä  
 10 on hyvin laaja ja aktiivinen pinta. Väkevässä rikkihappoliuoksessa  
 liuenneena oleva elohopea reagoi tämän kolloidaalisen rikkisakan kanssa.  
 Jonkin ajan kuluttua rikkiartikkelit agglomeroituvat partikkelikokoon noin  
 100 µm. Hapossa oleva elohopea saostuu rikin mukana. Tiosulfaattia on  
 edullista syöttää runsaasti (5–10 kg/m<sup>3</sup> happoa), sillä se saa aikaan  
 15 rikkiagglomeraattien nopean sedimentoitumisen. Elementtirikki ja elohopea  
 poistetaan rikkihaposta edullisesti vaahdottamalla, jolloin happoon syötetään  
 vaahdotetta ja johdetaan ilmaa. Patentissa kuvattu rikkihappo on  
 happotehtaan lopputuotetta, väkevää rikkihappoa, matalin mainittu pitoisuus  
 on 70 % ja siitä poistettavan liukoisen elohopean määrä on varsin pieni,  
 20 lähtöpitoisuus maksimissaan noin 25 g/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

GB-patentissa 1409456 esitetty elohopean poistomenetelmä perustuu  
 tiosulfaatin hajoamiseen väkevässä rikkihappoliuoksessa ja muodostuvan  
 rikin reaktiivisuuteen. Tiosulfaattia syötetään runsaasti ylimäärin elohopean  
 25 sitomiseen tarvittavaan määrään nähden. Tekstissä on mainittu esimerkiksi,  
 että rikkihapossa on 3,5 g Hg/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ja tätä kohti syötetään tiosulfaattia 1  
 kg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kun rikkihapon happopitoisuus tässä tapauksessa oli 70 p-%,  
 se tarkoittaa, että tiosulfaattia syötettiin 1 kg/1,611 t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (=621 g/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).  
 Moolisuhteissa ilmaistuna se tarkoittaa, että tiosulfaatti/elohopeasuhde on  
 30 noin 140, kun tiosulfaatin kaava on Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O. Saostuva rikki poistetaan

vaahdottamalla, mutta tämä on varsin hankala käsittelytapa väkevälle rikkihapolle. Toinen esimerkissä mainittu tapa on suodatus.

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään, jonka avulla elohopeaa poistetaan laimeasta rikkihaposta tiosulfaattisaostuksella. Laimealla rikkihapolla tarkoitetaan tässä yhteydessä rikkihapon vesiliuosta, jonka pitoisuus on yleensä luokkaa 35 – 45 p-%. Tällaista on esimerkiksi rikkidioksidipitoisten kaasujen pesussa käytettävä happoliuos. Rikkihapon Hg-pitoisuus on vähintään 1 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tiosulfaatin alkalimetalliyhdisteen vesiliuos johdetaan rikkihappoliuokseen, jossa tiosulfaatti reagoi liuoksessa olevan elohopean kanssa muodostaen joko elohopeasulfidia, tai jos pesuliuoksessa on myös kloridia, elohopeasulfidi-elohopeakloridi-kaksoissuolaa. Tiosulfaattia johdetaan pesuliuokseen moolisuhteessa korkeintaan 1,0 elohopean määrään nähden, jotta vältetään haitallinen elementtirikin muodostuminen. Muodostunut saostuma poistetaan rikkihappoliuoksesta tyypillisesti suodattamalla.

Keksinnön olennaiset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

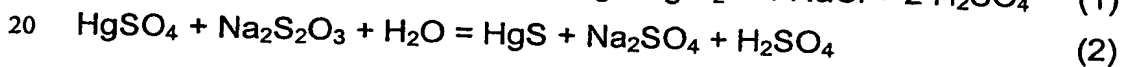
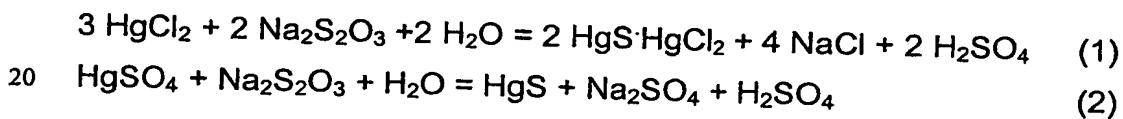
Kun rikkidioksidipitoisia kaasuja pestään pesutorneissa laimealla rikkihappoliuoksella, kaasuista peseytyy myös ainakin osa niissä olevasta elohopeasta. Elohopea kumuloituu siten pesutorniin kiertohappoon, ja kun näitä happopisaroita pääsee kulkeutumaan kaasujen mukana, ne nostavat valmistettavan väkevän rikkihapon Hg-pitoisuutta.

Rikkidioksidipitoisten kaasujen mukana on useimmiten myös kloridia, jolloin kaasuissa oleva elohopea liukenee pesuliuokseen elohopeakloridina ja myös pysyy siinä (liuenneena ollessaan) kloridina. Kloridivapaaseen pesuliukseen elohopea liukenee sulfaattina. Kun pesuliuos sisältää kloridia, tiosulfaattia johdetaan moolisuhteessa korkeintaan 0,67 elohopean määrään

nähdessä, ja jos pesuliuos on kloridivapaa, tiosulfaattia johdetaan moolisuhteessa korkeintaan 1,0.

Elohopea poistetaan pesutornin kiertohaposta yleisesti saostamalla se sopivana, pesuliuokseen liukenemattomana yhdisteenä, kuten Hg-selenidinä, Hg-sulfidina tai muuna liukenemattomana elohopeasuolana. Saostus voidaan tehdä suoraan pesutornin kiertoliuoksesta, jolloin syntynyt sakka poistetaan tornin alitteena. Toinen vaihtoehto on saostaminen pesutornilta erotettavasta sivuvirrasta, josta sakka poistetaan esimerkiksi suodattamalla.

Nyt on todettu, että myös laimeaan rikkihappoliuokseen liuennutta elohopeaa voidaan poistaa saostamalla se tiosulfaatin alkalisen metallisuolan avulla. Esimerkiksi natriumtiosulfaatti,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , on osoittautunut käyttökelpoiseksi yhdisteeksi. Kokeissa on myös todettu, että tiosulfaatti reagoi suoraan elohopeaionien kanssa, eikä muodosta ensin alkuainerikkifaasia. Seuraavat reaktiot tapahtuvat tiosulfaatin reagoidessa elohopean kanssa:



Tiosulfaatin hajoaminen elementtirikiksi alkaa vasta sen jälkeen, kun kaikki elohopea on kokonaisuudessaan saostunut liuoksesta. Koska alkuainerikki vaikeuttaa pesutorneilla muodostuvan sakan käsittelyä, sen esiintyminen on ei-toivottua. Kuten edellä nähdään, reaktiossa 1 tiosulfaatin ja elohopean moolisuhde on 2/3 ja reaktiossa 2 moolisuhde on 1. Kun nyt kiertohappoon syötetään tiosulfaattia sellainen määrä, että sen moolisuhde kiertohapossa olevaan elohopeaan nähden tulee kloridipitoisessa liuoksessa korkeintaan 2/3 ja kloridivapaassa liuoksessa korkeintaan 1, voidaan elohopea poistaa kiertohaposta ilman, että muodostuu haitallista elementtirikkiä.

Keksintöä kuvataan vielä oheisen esimerkin ja kuvan 1 avulla, jolloin kuva 1 esittää graafisesti elohopean saostumista rikkihappoliuoksesta natriumtiosulfaatin avulla ajan funktiona lämpötilassa 60 °C.

### 5 Esimerkki 1

Pienoisreaktoriin johdettiin 2000 ml laimeaa rikkihappoliuosta, jota oli käytetty pesutorneissa tapahtuvan rikkidioksidipitoisen kaasun pesuun ja jossa oli elohopeaa. Liuos lämmitettiin ensimmäisessä ja kolmannessa kokeessa lämpötilaan 60 °C ja toisessa kokeessa lämpötila oli 25 °C. Kahdessa ensimmäisessä liuoksessa oli mukana kloridia, mutta ei kolmannessa. Liuokseen lisättiin 1-molaarista natriumtiosulfaattiliuosta nestepinnan alle 42-43 ml 20 min välein. Tuloksia kuvataan oheisessa taulukossa 1.

15

Taulukko 1

		Koe 1 60 °C	Koe 2 25 °C	Koe 3 60 °C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)		520	472	556
Cl <sup>-</sup> (g/l)		13,3	15,3	-
Aika (min)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Hg <sup>2+</sup> (mol/mol)	Hg(liu) (g/l)	Hg(liu) (g/l)	Hg(liu) (g/l)
0	0	16,6	17,4	17,4
1	0,25	11,4	12,0	7,2
20	0,25	11,1	11,2	7,2
40	0,50	5,2	3,1	0,35
60	0,75	0,007	<0,0001	<0,0001
80	1,00	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Tuloksista nähdään, että liuenneen elohopean (Hg(liu)) määrä oli pudonnut pääosin alle 0,1 mg/l, kun tiosulfaatin ja elohopean moolisuhde on 0,75.

Kokeiden aikana suoritettu Redox-potentiaalin mittauss osoitti, että elohopean saostuminen oli kuitenkin päättynyt jo tätä aikaisemmin, moolisuhteella 0,67. Tämä on nähtävissä kuvan 1 Redox-potentiaalikäyrästä ja siinä esiintyvistä muutoskohdasta, joka vastaa moolisuhdetta 0,67. Röntgendiffraktio-  
 5 analyysillä todettiin, että elohopea saostuu kloridipitoisesta pesuliuoksesta muodossa  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2 = 2\text{HgS}\cdot\text{HgCl}_2$ . Yhdiste tunnetaan luonnonmineraalina nimellä corderoiitti. Kloridittomasta liuoksesta elohopea saostuu sulfidina HgS. Kokeiden aikana ei havaittu rikin muodostumista ennen kuin tiosulfaatti/elohopea-moolisuhde oli yli 0,75.

10

Kuten esimerkistäkin nähdään, menetelmän avulla voidaan poistaa elohopea laimeasta rikkipaposta varsin hyvin, huonoimmillaankin elohopeapitoisuus oli 7 mg/l ja useimmissa kokeissa alle 1 mg/l. Jos lasketaan karkeasti, että elohopean määräksi jää 1- 5 mg/l, tämä vastaa rikkipapossa, jonka pitoisuus  
 15 on 40 p-%, pitoisuutta 1 – 4 ppm. Siten menetelmällä on saavutettu sille asetettu tavoite eli elohopean poisto laimeasta rikkipapoliuoksesta.

## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä elohopean poistamiseksi laimeasta rikkihapon vesiliuoksesta, **tunnettu** siitä, että rikkihappoliuokseen, jonka happopitoisuus on 35 – 45 p-% ja Hg-pitoisuus vähintään 1 g/l, johdetaan tiosulfaatin alkalimetalliyhdisteen vesiliuosta moolisuhteessa, joka vastaa korkeintaan 1-kertaisesti happoliuokseen liunneen elohopean määrää, jolloin elohopea reagoi tiosulfaatin kanssa saostaen liuoksessa olevan elohopean.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elohopea saostetaan elohopeasulfidina  $\text{HgS}$ .
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikkihapon vesiliuos sisältää kloridi-ioneja, jolloin elohopea on liuoksessa elohopeakloridina.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikkihappoliuokseen johdetaan tiosulfaatin alkalimetalliyhdisteen vesiliuosta moolisuhteessa, joka vastaa korkeintaan 0,67-kertaisesti happoliuokseen liunneen elohopean määrää.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kloridipitoisessa ympäristössä elohopea otetaan talteen kaksoissuolana  $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ .
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että tiosulfaatin alkaliyhdiste on natriumtiosulfaatti,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saostettu elohopeasakka otetaan talteen suodattamalla.



### (57) TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään elohopean  
5 poistamiseksi laimeasta rikkihaposta. Menetelmän  
mukaisesti rikkihappoliuosta pestään vesiliuoksella,  
joka sisältää tiosulfaattia, joka saostaa rikki-  
happoliuoksessa olevan elohopean joko elohopea-  
sulfidina tai kloridipitoisessa ympäristössä elohopea-  
10 sulfidi-elohopeakloridi-kaksoissuolana. Syötettävän  
tiosulfaatin määrä säädetään sellaiseksi, että se  
saostaa rikkihappoliuoksessa olevan elohopean,  
mutta ei vielä muodosta elementtirikkiä.

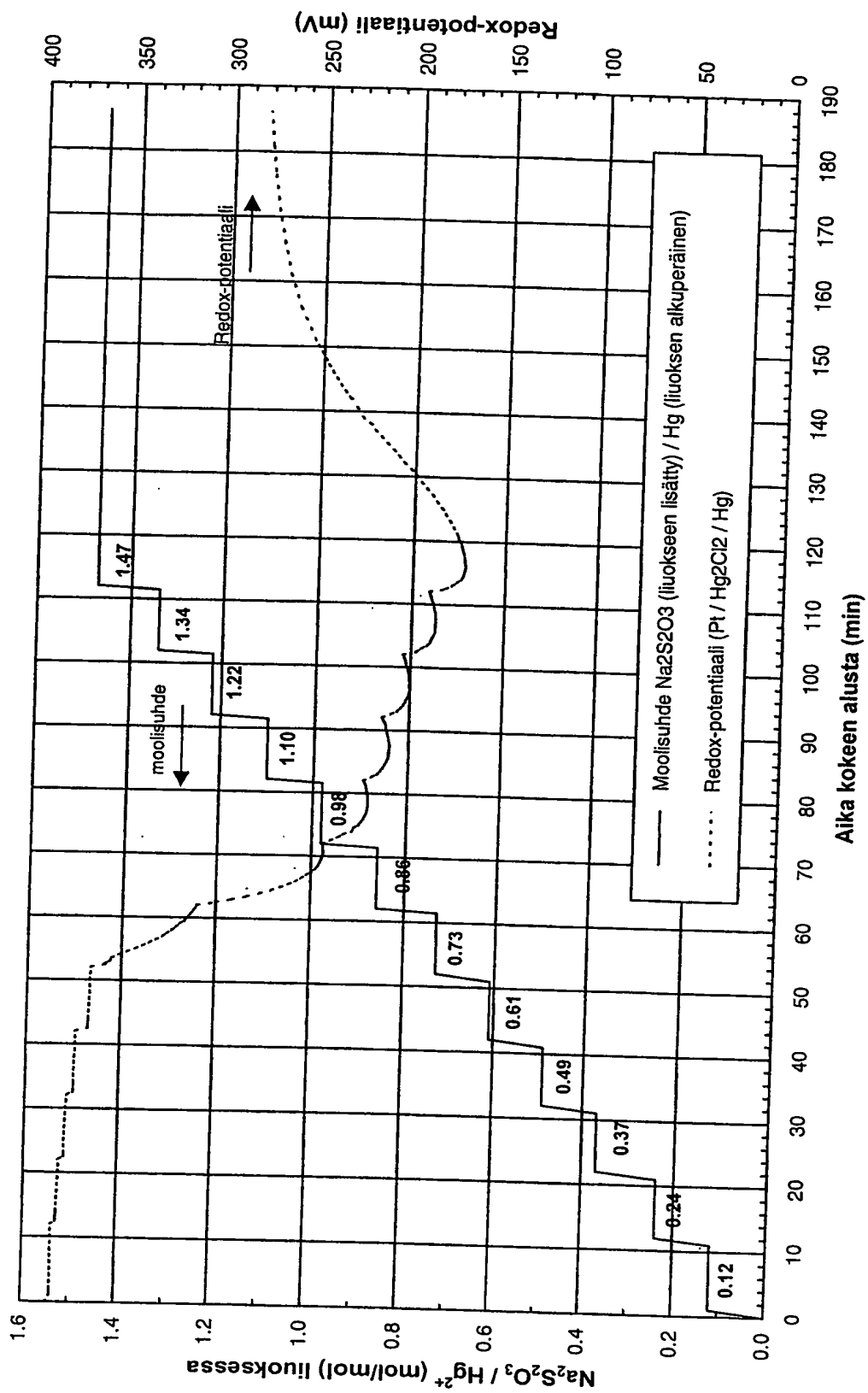


FIG. 1